

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07186541 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 07 . 95**

(51) Int. Cl.

B41M 5/26
G03C 1/725
G03C 1/76
G11B 7/24
G11B 7/24

(21) Application number: **05348213**

(22) Date of filing: **26 . 12 . 93**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

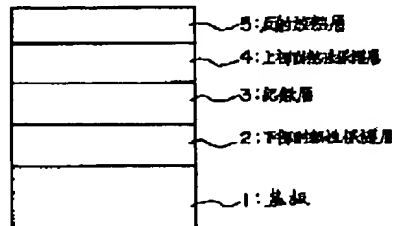
(72) Inventor: **HAYASHI YOSHITAKA**
HARIGAI MASATO
TAKAHASHI MASAYOSHI
IWASAKI HIROKO
IDE YUKIO

(54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium high in reflectivity and contrast and enabling the many-time repetition of recording-erasure by low power by providing a recording layer based on a specific GaSe compsn. and utilizing energy of an electromagnetic wave to perform recording and erasure.

CONSTITUTION: A lower heat-resistant protective layer 2, a recording layer 3, an upper heat-resistant protective layer 4 and a reflecting layer 5 are provided on a substrate and recording and erasure are performed by utilizing an electromagnetic wave. The recording layer 3 is constituted based on a compsn. represented by Ga_xSe_{1-x} [wherein x is 0.15-0.8 (atom ratio)] and can be formed by a vacuum vapor deposition method, a sputtering method, a plasma CVD method, an ion plating method or an electron beam vapor deposition method and the thickness thereof is pref. set to 200-100 \AA .



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-186541

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 0 3 C 1/725		9413-2H		
1/76	3 5 1	9413-2H		
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	X
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平5-348213	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月26日	(72) 発明者	林 嘉隆 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	針谷 真人 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	高橋 正悦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 反射率、コントラストが高く、低パワーで記録-消去の多数回繰り返しが可能な書き替え可能な相変化形光記録媒体を提供する。

【構成】 電磁波のエネルギーを利用して記録消去を行う光記録媒体において、 Ga_xSe_{1-x} (但し、 $0.15 \leq x \leq 0.8$ (原子比)) で表わされる組成物を主成分とする記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波のエネルギーを利用して記録消去を行う光記録媒体において、 Ga_xSe_{1-x} （但し、 $0.15 \leq x \leq 0.8$ （原子比））で表わされる組成物を主成分とする記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記記録層が、光学定数である振幅消衰係数の結晶層の値を k_c 、アモルファス相の値を k_a としたとき、 $k_c \leq 1.1$ かつ $k_a \geq 0.7$ なる条件を満足することを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に下部耐熱性保護層、記録層、上部耐熱性保護層及び反射層を順次積層してなり、前記下部耐熱性保護層の膜厚 d_1 、屈折率 n_1 から求められる光学的膜厚 d_1' （ $=d_1 \times n_1$ ）及び前記上部耐熱性保護層の膜厚 d_2 、屈折率 n_2 から求められる光学的膜厚 d_2' （ $=d_2 \times n_2$ ）が、下記条件を満足することを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体。

$$500n_1 \leq d_1' \leq 500n_1 + 4700 \text{ [Å]}$$

$$500n_2 \leq d_2' \leq 500n_2 + 4250 \text{ [Å]}$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光記録媒体、特に光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ書き換えが可能である相変化形光記録媒体に関するものであり、コンパクトディスク関連機器に応用される。

【0002】

【従来の技術】電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生および消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非結晶相間、あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化形光記録媒体がよく知られている。この相変化形光記録媒体は、特に光磁気メモリーでも困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系よりも単純であることなどから、最近その研究開発が活発になっている。特に同一の光学系を用いることができるという利点から、高反射率、高コントラストといった特性をあわせて持った、書き換えのできるコンパクトディスク（CD）としての応用が期待されている。

【0003】相変化形光記録材料の代表的な例として、USP3530441に開示されているように、Ge-Te、Ge-Te-Sn、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-Se、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。また安定性、高速結晶化などの向上を目的に、Ge-Te系にAu（特開昭61-219692号公報）、SnおよびAu（特開昭61-270190号公報）、Pb（特開昭62-19490号公報）などを添加した材料の提案や、記録/消去の繰り返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sb、Ge-

Te-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438号公報、特開昭63-228433号公報）の提案などもなされている。

【0004】しかしながら、そのいずれも、元来コードデータファイル用の書き換え可能光ディスクとして設計されており、書き換え可能な相変化形コンパクトディスクとして要求される諸特性のほとんどを満足できていないのが現状である。特に反射率、コントラスト、記録感度が解決が解決すべき最重要課題となっている。これらの事情から反射率、コントラストが高く、高感度の記録、消去に適する記録材料の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、反射率、コントラストが高く、低パワーで記録-消去の多数回繰り返し可能な書き換え可能な相変化形光記録媒体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、電磁波のエネルギーを利用して記録消去を行う光記録媒体において、 Ga_xSe_{1-x} （但し、 $0.15 \leq x \leq 0.8$ （原子比））で表わされる組成物を主成分とする記録層を有することを特徴とする光記録媒体が提供される。また、本発明によれば、上記構成において、前記記録層が、光学定数である振幅消衰係数の結晶層の値を k_c 、アモルファス相の値を k_a としたとき、 $k_c \leq 1.1$ かつ $k_a \geq 0.7$ なる条件を満足することを特徴とする光記録媒体が提供される。さらに、本発明によれば上記構成において、基板上に下部耐熱性保護層、記録層、上部耐熱性保護層及び反射層を順次積層してなり、前記下部耐熱性保護層の膜厚 d_1 、屈折率 n_1 から求められる光学的膜厚 d_1' （ $=d_1 \times n_1$ ）及び前記上部耐熱性保護層の膜厚 d_2 、屈折率 n_2 から求められる光学的膜厚 d_2' （ $=d_2 \times n_2$ ）が、下記条件を満足することを特徴とする光記録媒体が提供される。

$$500n_1 \leq d_1' \leq 500n_1 + 4700 \text{ [Å]}$$

$$500n_2 \leq d_2' \leq 500n_2 + 4250 \text{ [Å]}$$

【0007】以下本発明を添付図面に基づき説明する。

図1は本発明の構成例を示すものである。基板1上に下部耐熱性保護層2、記録層3、上部耐熱性保護層4、反射層5が設けられている。もちろん、本発明はこの構成例のみに限定されるものではなく、反射層5の上に環境保護層を設ける等、種々の変形、変更が可能である。

【0008】本発明の記録層は、 Ga_xSe_{1-x} （但し、 $0.15 \leq x \leq 0.8$ （原子比））で表わされる組成物を主成分として構成される。この記録層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。気相成長法以外のゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能であ

る。記録層の膜厚としては100～1200Å、好適には200～1000Åとするのがよい。記録層の膜厚が100Åより薄いと光吸収能が著しく低下し、記録層としての役割をはたさなくなる。また1300Åより厚いと反射率、コントラストが高いディスク構成がとれなくなる。また、記録層のエネルギーバンドギャップE_gは1.0eV以上であることが望ましい。このエネルギーギャップが広いことで光の透過率が上がり、光学干渉を利用することにより反射率を高くすることが可能となる。また、記録層において光学定数である振幅消衰係数の結晶相の値k_cは1.1以下、好ましくは0.2以下であるのが望ましく、アモルファス層の値k_aは0.7以上、好ましくは1.0以上であるのが望ましい。これらの条件を満たし、アモルファス相と結晶相の消衰係数の値の差を大きくすることで光学干渉を適当な条件で利用でき、結晶相の反射率が大きく、アモルファス相の反射率が小さい層構成で適当なコントラストを得ることが可能である。また、一般に平均配位数2.45で最もアモルファス化が起きやすいため、この値に近い配位数、すなわち2.45±0.6の配位数を取るよう適当な組成を選択することが望ましく、このようにすると、アモルファス化しやすくなり、それにともない高いコントラストが得られる。

【0009】下部及び上部の耐熱性保護層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ

$$d_0 + m \cdot (\lambda / 4n) \quad (m=1, 2, 3, \dots) \dots\dots (I)$$

に従って最適条件が得られる。しかし、耐熱性保護層が厚すぎると界面の剝離や、ひずみを起こしやすくなる。特に上部耐熱性保護層は反射層へと熱を逃がす役割を担うため、これが厚すぎると記録層に余剰な熱が蓄積され、ディスクとしての記録消去特性が劣化し、層分離や物質移動等を引き起こすので好ましくない。これらの事情から、式(I)中のmは下部耐熱性保護層は2、上部耐熱性保護層は1が最適膜厚となる。本発明の光記録媒体は書き換えのできるコンパクトディスクに関するものであるから、波長760～840nmでのm・(λ/4n)を考えればよい。従って、下部耐熱性保護層の膜厚をd₁、屈折率をn₁としたとき、その光学的膜厚d₁'

(=d₁×n₁)は下記条件を満足することが望ましい。

$$500n_1 \leq d_1' \leq 500n_1 + 4700 \text{ [Å]}$$

また、上部耐熱性保護層の膜厚をd₂、屈折率をn₂としたとき、その光学的膜厚d₂' (=d₂×n₂)は下記条件を満足することが望ましい。

$$50n_2 \leq d_2' \leq 50n_2 + 4250 \text{ [Å]}$$

【0012】基板の材料は通常、樹脂、ガラス、あるいはセラミックスであり、樹脂基板が成形性、コストの点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、

*マCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。また、必要に応じて不純物を含んでもよい。但し耐熱性保護層の融点は記録層の融点よりも高いことが必要である。

【0010】下部耐熱性保護層の果たす主な役割として、耐熱性を確保する効果と、干渉を利用し入射光・反射光を効率的に利用する光学的効果とがある。下部耐熱性保護層の材料としては、例えばZnSとSiO₂の混合物等を用いることができるが、これに限定されない。また、上部耐熱性保護層は反射層へ熱を逃がす役割等を行う。上部耐熱性保護層の材料としては、例えば窒化アルミニウム、ZnSとSiO₂の混合物等を用いることができるが、これに限定されない。耐熱性の観点から言えば、薄すぎる耐熱性保護層では隣接する基板および層に過剰な熱が伝わる。このため、例えば、下部耐熱性保護層として主にZnSとSiO₂の混合物からなる層を用いたとき、最小膜厚は500Å、上部耐熱性保護層として主に窒化アルミニウム、またはZnSとSiO₂の混合物からなる層を用いたときは50Å以上でなければその機能をはたせなくなる。

【0011】また、光学的観点から言えば、使用する電磁波の波長をλ、耐熱性保護層の屈折率をnとすれば、膜厚がλ/4n毎の周期で同一の光学的条件が現われる。従って、最適な最小膜厚を仮にd₀・nとすると、

フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性などの点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。

【0013】反射層としては、Al、Au、Agなどの金属材料、またそれらの合金などを用いることができる。このような反射層は各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法などによって形成できる。

【0014】また、本発明の光記録媒体は、使用電磁波の波長が760～840nmのとき未記録部の反射率は70%以上、記録部と未記録部はコントラストが60%以上であるのが好ましい。

【0015】さらに、本発明の光記録媒体を用いて記録、消去、再生をする場合、光記録媒体と電磁波ビームスポットとの相対速度は、コンパクトディスクの再生時の線速、即ち、1.2m/s以上1.4m/s以下と同等か、又はその整数倍であることが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、この実施例は本発明をなんら制限するものではない。

【0017】〔実施例1〕120mmφのグループ付きポリカーボネート基板上にZnS・SiO₂(700

Å)、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (870 Å)、窒化アルミニウム (1100 Å)、Ag (700) を順次スパッタ法にて積層し、その上に紫外線硬化樹脂を塗布し、光ディスクを作製した。 $\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の光学定数は記録部で $n=2.297$ 、 $k=0.758$ 、未記録部で $n=1.755$ 、 $k=0.142$ であった。 $\text{ZnS} \cdot \text{SiO}_2$ 層の光学定数は $n=2.0$ 、 $k=0$ であった。また、このディスク構成で得られるミラー部 (グルーブのない部分) での反射率とコントラストの上部、下部それぞれの耐熱性保護層膜厚依存性を、別途、シミュレーションにより求めた。その結果を図2、図3に示す。上部耐熱性保護層膜厚及び下部耐熱性保護層膜厚は、図2、図3の結果に基づき上記値に設定したものである。

【0018】上記ディスク線速 1.2 m/s 、再生光パワー 1.0 mW 、半導体レーザー波長 780 nm 、対物レンズ $\text{NA}=0.5$ 条件下で、反射率が飽和するまで初期化した。これにより、反射率70%を得た。オーバーライトモードにおける記録パワー、消去パワーと CNR 、消去比、記録前と後の反射率から計算されるコントラストを調べたところ、十分な CNR と消去比が得られ *

るパワー領域で十分なコントラストが得られていることがわった。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、前記構成としたので、反射率、コントラストの飛躍的向上を達成する相変化形光記録媒体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光記録媒体の構成例を接式的に示す断面図である。

10 【図2】反射率、コントラストの上部耐熱性保護層膜厚依存性を示す図である。

【図3】反射率、コントラストの下部耐熱性保護層膜厚依存性を示す図である。

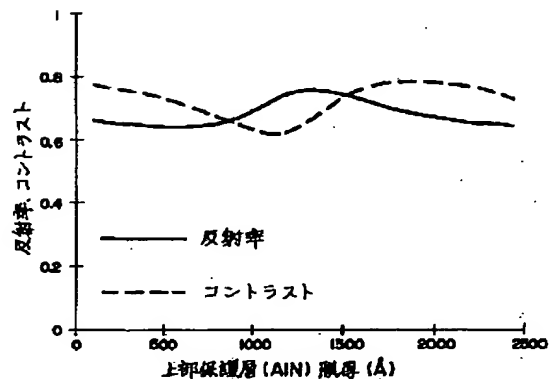
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部耐熱性保護層
- 3 記録層
- 4 上部耐熱性保護層
- 5 反射層

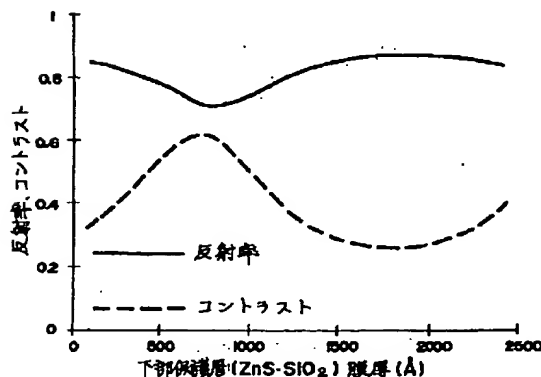
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7	H 7215-5D		
(72) 発明者 岩崎 博子			(72) 発明者 井手 由紀雄	
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式	
会社リコー内			会社リコー内	